

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-025560

(43)Date of publication of application : 29.01.1990

(51)Int.Cl.

C23C 8/62

(21)Application number : 63-172758

(71)Applicant : MARKTEC CORP

(22)Date of filing : 13.07.1988

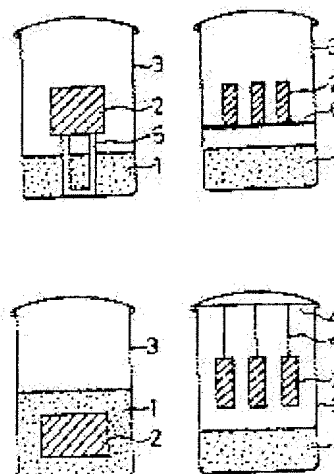
(72)Inventor : NAKAMURA SHUJIRO
FUJIWARA KUJURO
ICHIKAWA MASAOKI
FUJISAWA SHOICHI

(54) POWDERY NITRIDING AGENT AND METHOD FOR NITRIDING STEEL SURFACE USING THE SAME AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To nitride a high-alloy steel such as a die steel with the title nitriding agent while reducing the generation of toxic matter such as cyanogen by mixing dicyandiamide and/or melamine and a powdery mineral and/or a powdery metal oxide in a specified ratio to obtain the agent.

CONSTITUTION: From 80 to 10wt.% of the dicyandiamide and/or melamine having $\leq 0.2\mu\text{m}$ primary particle diameter and 90-20wt.% of the powdery mineral and/or metal oxide having 2-20 μm average diameter are mixed. The dicyandiamide and melamine in such a mixed-powder nitriding agent are decomposed at a lower rate than other nitrogen compds., and gaseous ammonia, a cyanic acid polymerizate, and N° (activated N) are slowly formed since the powdery mineral and powdery metal oxide are coexistent. Consequently, a high-alloy steel can be sufficiently nitrided. In addition, the agent must be mixed when used with the powdery mineral and metal oxide having the particle diameter of 10-100 times that of the agent to keep the void sufficient for effectively circulating the generated gas in a vessel.



⑫ 公開特許公報(A) 平2-25560

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月29日

C 23 C 8/62

7371-4K

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全11頁)

⑮ 発明の名称 粉体窒化剤及び該窒化剤を使用する鋼材の表面窒化処理方法

⑯ 特 願 昭63-172758

⑰ 出 願 昭63(1988)7月13日

⑱ 発 明 者	中 村 修 二 郎	神奈川県横須賀市久村602番地
⑱ 発 明 者	藤 原 九 十 郎	神奈川県横浜市栄区飯島町527番地 飯島団地1-2-501
⑱ 発 明 者	市 川 雅 章	神奈川県横須賀市太田和2丁目3番12号
⑱ 発 明 者	藤 沢 昭 一	埼玉県志木市柏町6丁目8番24号
⑲ 出 願 人	マークテック株式会社	東京都大田区山王2丁目3番10号

明 細 書

1. 発明の名称

粉体窒化剤及び該窒化剤を使用する鋼材の
表面窒化処理方法

2. 特許請求の範囲

1. 一次粒子径0.2 μ m以下のジシアンジアミド及び／又はメラミン80～10重量%と平均粒子径2～20 μ mの範囲内の鉍物粉体及び／又は金属酸化物粉体90～20重量%とを混合してなることを特徴とする粉体窒化剤。
2. ジシアンジアミド及び／又はメラミンの量が70～30重量%であり、鉍物粉体及び／又は金属酸化物粉体の量が70～30重量%である請求項1に記載の粉体窒化剤。
3. 鉍物粉体が珪藻土粉体である請求項1又は2に記載の粉体窒化剤。
4. 一次粒子径0.2 μ m以下のジシアンジアミド及び／又はメラミン80～10重量%と平均粒子

径2～20 μ mの範囲内の鉍物粉体及び／又は金属酸化物粉体90～20重量%とを混合してなる粉体窒化剤を、被処理物とする高合金鋼材とともに耐熱性容器内に収納し、500～600℃で1～3時間保持して当該鋼材表面に窒化層を形成させることを特徴とする高合金鋼材の表面窒化処理方法。

5. 被処理物がCr、Mo、W、Mn、Al及びVから選ばれる一種又は二種以上の硬化元素を総計で6重量%以上含んだ高合金鋼材である請求項4に記載の高合金鋼材の表面窒化処理方法。
6. 被処理物がダイス鋼(SKD)、高速度工具鋼(SKH)及びステンレス鋼(SUS)から選ばれる高合金鋼である請求項4に記載の高合金鋼材の表面窒化処理方法。
7. ジシアンジアミド及び／又はメラミンの量が70～30重量%であり、鉍物粉体及び／又は金属酸化物粉体の量が70～30重量%であつて、被処理物とする高合金鋼材がオーステナイト系

ステンレス鋼である請求項4に記載の高合金鋼材の表面窒化処理方法。

8. 耐熱性容器内において粉体窒化剤と被処理物とする高合金鋼材とが接触している状態において500～600℃で1～3時間保持する請求項4～7のいずれかに記載の高合金鋼材の表面窒化処理方法。

9. 耐熱性容器内において粉体窒化剤と被処理物とする高合金鋼材とが接触していない状態において500～600℃で1～3時間保持する請求項4～7のいずれかに記載の高合金鋼材の表面窒化処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、粉体窒化剤及び該窒化剤を使用する鋼材の表面窒化処理方法に関するものであり、鋼材、特に、硬化元素であるCr、Mo、W、^{Mn}、^{Al}、V等を含んでいるダイス鋼(SKD)、高速度工具鋼(SKH)、ステンレス鋼(SUS)等の高合金鋼を、有毒シアン等の有毒物の発生が可及的に少なく容易且つ簡便

窒素化合物を水に溶解させ該溶液を耐熱性粉体からなるパッキング媒体に吸着させ乾燥したものを使用し、当該パッキング媒体中に被処理物を埋込み約500～550℃で窒化処理を行なう方法(以下「フォード法」という)、岸本氏(日)が開発された雑誌「Heat Treatm. 1980年6月号・HTM-35・P301～304(西独)」に開示されている石灰窒素(カルシウム・シアナミド)と炭酸ナトリウム、フェロマンガ、シリコンカーバイド及び尿素との混合粉体(尿素を用いない場合もある)中に被処理物を埋込み500～570℃で窒化処理を行なう方法(以下、「岸本法」という)及び日新化熱工業株式会社において開発された特公昭51-18231号に開示されている錠剤形に固結した尿素を処理炉中に一定時間毎に一定量づつ投入し500～600℃で窒化処理を行なう方法(以下、「ユニゾフ法」という。尚、この方法はガス窒化法としても分類されている。)がある。

(発明が解決しようとする課題)

に窒化処理することができる新規技術手段を提供するものである。

(従来の技術)

周知の通り、各種鋼材に耐摩耗性、耐疲労性等を付与する目的で該鋼材の表面を窒化する技術として、ガス窒化法、ガス軟窒化法(ナイテンバー法)、溶融塩法(タフトライド法)及び窒化剤として固体の窒素化合物を使用する固体窒化法等の各種窒化技術がある。これ等の各種窒化技術の内、固体窒化法は、窒化剤として固体の窒素化合物を使用すること起因して、その操作が簡便であるとともに特殊な装置を必要とせず通常の電気炉が利用できるといふ長所を有しているので、単発品、小ロット品、小物品等を対象とする場合には最速の窒化技術として注目されている。

今、上記の固体窒化法に分類できる従来技術を挙げると、フォード社(米)において開発された米国特許第4119444号公報並びにこれに対応する特開昭52-78723号公報に開示されている尿素等の

前掲の各固体窒化法には、それぞれ次の如き問題点が内在している。

即ち、フォード法は、被処理物が低合金鋼である場合には充分な窒化処理が行えるが、ダイス鋼(SKD)、高速度工具鋼(SKH)、ステンレス鋼(SUS)等の高合金鋼を被処理物とする場合には充分な窒化処理が行えるとはいえない。岸本法は、窒化後の残渣中にシアンが多く含まれる場合があり(本発明者が前出文献に記載されているデータに基づき行なった追試において、570℃、3時間の窒化処理後の残渣につき、当該残渣の $10 \frac{W}{V}$ の水分散液を6時間振とう後、濾過し、濾液を試料としてJIS-K0102の38-1-2に示されている分析法によつて分析したところ、全シアン量1500ppmの値を示した。)、公害対策上の問題がある。ユニゾフ法は、尿素供給装置及び酸化を防止するための窒素ガス送入装置が付設された特別の処理炉を必要とし、その操作も煩雑といえる。

更に、上掲三種のいずれの方法によつても、ス

ステンレス鋼、特にオーステナイト系ステンレス鋼（例えば、SUS-304、316、303等）のように、表面に強固な酸化不動態皮膜が生じる材料を被処理物とする場合には十分な窒化処理が行なえないという問題点がある。もつとも、かかる被処理物に対しては、酸処理や加熱水素ガス還元処理等の前処理を施すことも考えられるが、当業界においては、面倒な前処理が行われることは殆んどなく、オーステナイト系ステンレス鋼の窒化処理については殆んどお手上げの状態でとされているのが実状である。

本発明は、上記の諸問題点を解決し、オーステナイト系ステンレス鋼のような高合金鋼であつても特別の前処理を施すことなく十分な窒化処理が行なえらるとともに有毒シアン等の発生が可及的に少なく、勿論、固体窒化法のもの前記長所もそのまま保持している新規手段を提供することを技術的課題とするものである。

（課題を解決するための手段）

化処理後には、前記の通り、全シアン量1500ppmと大巾に増加する（尚、これは、窒化剤である石灰窒素が熱分解して生じたシアンが炭酸ナトリウムにイオンの形で捕捉されるためと推定される）。

また、例えば、フェロシアン化カリ、フェリシアン化カリ、紺青等のシアン錯化合物は窒化能力をもっているが、これを窒化剤とする場合には、窒化処理前は安定なシアン鉄錯イオンの形を呈しているが、窒化処理後には毒性の強いシアン化合物の形に変化してしまうのである。

そこで、本発明者は、数多くの窒素化合物について系統的な検討を加えた結果、500～600℃において空気と遮断された状態で炭素源と共存しても有毒シアンの発生が可及的に少ないものとして、シアナミド（ $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ ）の二量体であるジシアンジアミドと三量体であるメラミンとに着目した。これらは分解反応時に酸素を取り込んでシアン酸重合物（水に不溶で毒性もない）を生成し、シアンイオンは殆んど生じない。

前記技術的課題は、本発明、即ち、一次粒子径0.2μm以下のジシアンジアミド及び／又はメラミンを80～10重量％と平均粒子径2～20μmの範囲内の鉱物粉体又は／及び金属酸化物粉体90～20重量％とを混合してなる粉体窒化剤を、被処理物とする高合金鋼材とともに耐熱性容器内に収納し500～600℃で1～3時間保持して当該鋼材表面に窒化層を形成させることからなる高合金鋼材の表面窒化処理方法なる技術手段によつて達成できる。

本発明の構成について詳しく説明すれば、次の通りである。

先ず、ジシアンジアミド（ $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ ）、メラミン（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ）を選定した理由を述べる。

通常、500～600℃（窒化温度）において空気と遮断された状態で炭素源と窒素源とが共存していると有毒シアンが発生しやすい。例えば、本発明者による岸本法の追試結果によれば、窒化処理前には全シアン量4.3ppmしか検出されないが、窒

そして、本発明者は、ジシアンジアミド、メラミンを特定条件下で固定窒化法の窒化剤として用いる場合には、驚くべきことには前掲の各固体窒化法によつては十分な窒化処理が行なえないとされていたオーステナイト系ステンレス鋼に対しても十分な窒化処理を行なうことができることを知り、これらを選定したのである。

次に、本発明におけるジシアンジアミド、メラミンの使用条件について述べる。

ジシアンジアミドの融点は209℃、メラミンの融点は354℃であり、この融点前後から分解が始まるが、熔融時には粘性の高い液状となり、更に分解が進んでシアン酸重合体が生成すると凝集固化する。従つて、ジシアンジアミド及び／又はメラミンをそのまま窒化剤として固体窒化法を実施する場合には、熔融時にはアンモニア等の分解ガスがスムーズに放出されにくくなるとともに熔融物が飛び散り容器や蓋に付着することになり、容器内において窒化剤と被処理物とが接触していな

い状態において窒化処理を行なう態様にあつては該被処理物にも付着することになる。また、凝集時にはガス抜け孔が不均一に多数生ずることになり、容器内において窒化剤と被処理物とが接触している状態において窒化処理を行う態様にあつては色むら、窒化むらの原因となり、また当該被処理物の表面に凝固物が付着し、除去に手間がかかることにもなる。

ところが、後述する諸条件に従つて、ジシアンジアミド及び／又はメラミンと耐熱性のある鉱物粉体及び／又は金属酸化物粉体とを混合して用いられ、上記の溶融、その後の凝固時における各難点が解消できるとともに容器内における発生ガスの効率のよい流通がはかれ、結果として窒化効率を飛躍的に向上させることができるのである。

尚、フォード法においてもパッキング媒体として耐熱性粉体を使用されているが、同法は尿素等の窒素化合物を水に溶解してパッキング媒体に吸着させ乾燥するという手段を採るものであり、こ

割合が重要である。本発明者は、ジシアンジアミド、メラミンと平均粒子径の異なる種々の鉱物粉体、金属酸化物粉体とを各種割合で混合し、数多くの窒化処理実験を行なつて窒化能力、窒化状況及び窒化残渣について検討を行なつた結果、次の通りの最適粒径並びに最適配合割合を見出した。

通常、ジシアンジアミド、メラミンは微細結晶であり、二次凝集をほぐした一次粒子径は $0.2\mu\text{m}$ 以下である。

一次粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以下のジシアンジアミド、メラミンを用いる場合に、前記の溶融、その後の凝固時における各難点が解消するとともに容器内における発生ガスの効率のよい流通をはかるために、充分な空隙を保たせるには、少くとも10倍以上の粒子径の鉱物粉体、金属酸化物粉体と混合して用いる必要があることが実験の結果判明した。10倍未満の場合には、両者間の粒子径の差が小さいので自重や振動で細密化してしまつて充分な空隙が得られないのである。また、100倍以下の粒子径

の手段を仮りにジシアンジアミド、メラミンに適用するならば、ジシアンジアミド、メラミンの水への溶解度が、それぞれ $2.75\text{g}/100\text{g}$ 水 at 15°C 、 $0.524\text{g}/100\text{g}$ 水 at 20°C と非常に少ないので、飽和水溶液を吸着させるとしても、高合金鋼の窒化処理を可能とするに必要な窒化剤濃度とすることはできない。例えば、本発明者の行つた実験では、パーミューキライト1gにジシアンジアミドの15ccにおける飽和水溶液300ml(パーミューキライトの吸水量が300ml/g)を吸着させ、乾燥したところジシアンジアミドの吸着量は僅か8.25gにすぎなかつた。一方、ジシアンジアミド、メラミンを耐熱性粉体と混合して使用する場合には、高合金鋼の窒化処理に必要なにして充分な量とすることができるのである。

もつとも、ジシアンジアミド、メラミンと耐熱性粉体とを混合して使用して、前記の難点を解消するとともに容器内における発生ガスの効率のよい流通をはかるためには、両者の粒径並びに配合

の鉱物粉体、金属酸化物粉体と混合して用いる必要があることが実験の結果判明した。100倍を越える場合には、生ずる空隙が大きすぎてガス抜けにより窒化効率が低下してしまつたとともに空隙部が不均一に生じるために窒化むらが生じるのである。

従つて、一次粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以下のジシアンジアミド、メラミンを用いる場合には平均粒子径 $2\sim 20\mu\text{m}$ の範囲内の鉱物粉体、金属酸化物粉体と混合して用いねばならない。

一次粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以下のジシアンジアミド及び／又はメラミンの配合割合が多い程、窒化能力も高くなるが、少くとも10重量%以上を配合すれば、高合金鋼の中で窒化しにくいとされているステンレス鋼(例えば、SUS-430、SUS-420J-2、SUS-430等)を充分窒化できることが実験の結果判明した。一方、前記の溶融、その後の凝固時における各難点を解消するとともに容器内における発生ガスの効率のよい流通をはかるために、充分な空

隙を保たせるには、平均粒子径 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内の鉱物粉体及び／又は金属酸化物粉体を少くとも20重量%以上配合する必要があることが実験の結果判明した。

従つて、一次粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 以下のジシアンジアミド及び／又はメラミンを80～10重量%、平均粒子径 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内の鉱物粉体及び／又は金属酸化物粉体を90～20重量%の割合で、両者を混合して用いなければならない。より好適な割合は、前者が70～30重量%、後者が70～30重量%の割合であり、この割合は、オーステナイト系ステンレス鋼（例えば、SUS-304、316等）を対象とする場合に適している。

次に、平均粒子径 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内の鉱物粉体、金属酸化物粉体について述べる。

前者としては、硅藻土、硅砂、雲母、セリサイト、ペントナイト、酸性白土、軽石、カオリン、クレー、タルク等を用いればよく、後者としては、アルミナ、チタン白、亜鉛華、マグネシア等を用い

酸化物粉体とを、V型混合器、回転羽根式混合器等を用いて均一に混合すればよい。

以上説明した通りの本発明に係る粉体窒化剤を使用して行なう高合金鋼材の表面窒化処理方法は、次の通りである。

蓋付きの耐熱性容器（例えば、ステンレス製容器）に本発明に係る粉体窒化剤と被処理物とを収納して蓋をしめ、当該容器を、周知の流気式熱処理炉や小型電気炉を用いて加熱し、 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で1～3時間保持し、放冷（空冷）後、容器から被処理物を取り出せば、当該被処理物の表面には所要の窒化層が形成されている。

尚、粉体窒化剤と被処理物とを容器内に収納するに当つては、粉体中に被処理物を埋め込む態様（以下、「埋め込み法」という）並びに治具を使用して粉体から被処理物を隔離支持する態様（以下、「ガス雰囲気法」という）のいずれの態様を採ることも可能である。第1図は、粉体窒化剤1と被処理物2とを蓋付き容器3内に収納する諸態

様を示す縦断面説明図であり、同図中のAは埋め込み法を示し、B～Dはいずれも、ガス雰囲気法を示している。Bでは針金4を使用して被処理物を吊り下げており、Cでは保持具5上に被処理物を載置しており、Dでは金網6上に被処理物を載置している。

ればよい。これら粉体は、いずれも充分な耐熱性を有しており、 600°C 以上に加熱されても、分解せず、また形くずれすることもない。

また、各粉体は、粒子径のばらつきが少なく粒のそろつているものであることが望ましく、これはより安定した空隙が形成できるからである。所要の粒子径が自由に選べ、粒子径がそろつており、安価に入手できる点で、珪過助剤として市販されている硅藻土（例えば、ラジオライト（商品名：昭和化学工業（株）製）、ダイカライト（商品名：グレートレークス・カーボン・コーポレーション製）が最適である。

次に、本発明に係る粉体窒化剤の調製法を述べる。

調製法は容易であり、所要量の市販ジシアンジアミド結晶及び／又は市販のメラミン結晶の二次凝集を、らいかい器、ロールミル、粉砕機等を用いてほぐして一次粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 以下のものとし、これと所定平均粒子径の鉱物粉体及び／又は金属

酸化物粉体とを、V型混合器、回転羽根式混合器等を用いて均一に混合すればよい。

尚、粉体窒化剤の使用量は、埋め込み法では被処理物が充分に埋め込まれる量を、ガス雰囲気法では容器の高さの約 $\frac{1}{4}$ 程度までとなる量を、それぞれ使用すればよい。

次に窒化時間及び窒化温度について述べる。

被処理物とする被処理物の大きさや量と容器の大きさによつて影響されるが、通常、被処理物が窒化開始温度（約 500°C ）に達するには少くとも20～30分を必要とするので、実質的な窒化時間はその後となるから、窒化効果を得るには少くとも1時間は必要である。1時間後時間の経過とともに化合物層と拡散層とが厚くなつて行くが、3時間を越えると表面の酸化層が増すだけで窒化

効果は殆んど増大しない。例えば、本発明者の行った実験結果では、SUS-304を、570℃で1時間処理した場合には、酸化層は殆んど零、化合物層は1μm、拡散層は10μmであり、570℃で2時間処理した場合には、酸化層は0.5μm以下、化合物層は3μm、拡散層は30μmであり、570℃で3時間処理した場合には、酸化層は0.5μm、化合物層は5μm、拡散層は50μmであるが、570℃で4時間処理した場合には、酸化層は1μm、化合物層は5μm、拡散層は55μmである。

窒化温度は窒化時間との組合せにおいて500～600℃の範囲から窒化目的に合わせて選定することができる。例えば、耐摩耗性が必要な場合には、化合物層が有効なので、550～570℃・2～3時間が適当であり、この条件では最表面に生じる四三酸化鉄からなる酸化層が潤滑性を与えるので、さらに耐摩耗性に寄与する結果ともなる。一方、耐疲労性が必要な場合には、拡散層があるので、500～530℃・1～3時間が適当である。

ている。

即ち、本発明に係る粉末窒化剤は、加熱されることによつて、先ずアンモニアガスを発生させ、温度上昇に伴なつてアンモニアガスの発生がなくなると、次いで容器内の空気中の酸素を取り込んでシアン酸重合物を生成させるとともに活性窒素($\overset{\circ}{N}$)も生成させるものであり、窒化作用はアンモニア分解反応($2NH_3 \rightarrow 2\overset{\circ}{N} + 3H_2$)が主で、これにシアン酸重合物からの $\overset{\circ}{N}$ が加わつて窒化が進行するものと推定できる。

尚、窒化反応が十分に進行すると容器内の空気中の酸素とシアン酸重合物の作用によつて、被処理物の最表面に四三酸化鉄の黒色皮膜が生じる。この酸化皮膜は潤滑性を示すので、前述の通り、耐摩耗性を目的とする場合には有効に作用するが、不用のときには、パフ研磨、クレンザー研磨等によつて容易に除去することができ、そうすれば強固な窒化皮膜が残る。

また、本発明に係る粉末窒化剤は、ジシアンジ

尚、600℃以上では酸化反応が進行し、窒化は進まない。

被処理物とする高合金鋼材は、硬化元素であるCr、Mo、W、Mn、Al、V等の一種又は二種以上を総計で6重量%以上含んでいるものを充分窒化し硬化することができ、ダイス鋼(SKD)、高速度工具鋼(SKH)及びステンレス鋼(SUS)の如き高合金鋼が対象となる。

尚、本発明においては、窒化処理時にアンモニアガスが発生するが、発生したアンモニアガスの殆んどは容器内で消費されてしまうので、容器の外に漏れ出すものはごく少量であり、室内換気を充分にするか、或いは局所排気扇を用いれば、作業者に悪影響を及ぼすことはない。

(作用)

本発明に係る粉末窒化剤の反応機構は、ジシアンジアミド、メラミンの熱分解反応が複雑なため、いまだ充分解明していないが、本発明者は数多くの実験データを検討した結果、以下の如く考察し

アミド、メラミンが他の窒素化合物、例えば尿素と比較して分解速度が遅く、しかも鉱物粉体、金属酸化物粉体が併存していることに起因してより遅くなつているので、上記のアンモニアガス、シアン酸重合物及び $\overset{\circ}{N}$ の生成がゆるやかに進行するから高合金鋼材を充分窒化することができるのである。

尚、ジシアンジアミド、メラミン及び尿素の分解速度を比較した結果を次表に示す。

加熱時間 (分)	表 1 減 量 変 化 (重量%)		
	ジシアンジアミド	メラミン	尿 素
5	—	—	8.4
10	—	—	9.6
30	—	—	9.8
60	6.0	7.8	9.8
120	—	8.2	9.9
240	6.2	8.8	10.0

表1は、三者をそれぞれ蓋付きルッポに入れ、570℃で加熱して減量変化を測定した結果である。

次に、本発明に係る粉末窒化剤がステンレス鋼、特にオーステナイト系ステンレス鋼に有効な理由を説明する。

ステンレス鋼の表面には酸化クロムを主成分とする緻密で強固な不動態化皮膜が生成しているのので、従来法によつては充分窒化することができない。かゝるステンレス鋼を窒化するためには、不動態化皮膜の主成分である酸化クロムを還元して金属クロムとする必要があるが、本発明に係る粉末窒化剤を適用した場合には、窒化温度である500～600℃においてステンレス鋼の表面で高濃度のアンモニアガスの分解反応が起つて水素ガス(H_2)が発生し、この H_2 によつて酸化クロムが還元されると同時に、同じくアンモニアガスの分解反応によつて発生する $\overset{\circ}{N}$ によつて窒化クロムとなるのである。この場合、本発明に係る粉末窒化剤は高濃度のアンモニアガスを発生させるのに必要な量の窒素化合物を配合できるので、還元と窒化を効率よく行わせることができる。尚、窒化反応

にはアンモニアガスの分解反応によつて発生する $\overset{\circ}{N}$ 以外の $\overset{\circ}{N}$ も、勿論、関与している。

因みに、ユニゾフ法、フォード法で用いられている尿素の熱分解反応($CO(NH_2)_2 \rightarrow CO + 2\overset{\circ}{N} + 2H_2$)においても H_2 が発生するが、前者においては結果的にはガス窒化であるため還元・窒化効率が低く、また尿素の供給量が限られるために、ステンレス鋼の窒化は不可能であり、後者においては埋め込み法によつているので還元・窒化効率は高いと考えられるが、本発明者の行なつた追試結果ではステンレス鋼を充分に窒化することは不可能であり、その理由はさだかではないが、一酸化炭素(CO)の存在が H_2 による酸化クロムの還元を妨害しているのではないかと考えられる。

尚、両者は、COによる浸炭と $\overset{\circ}{N}$ による窒化とが同時に生じる軟窒化効果を得ているものであつて低合金鋼に有効な方法であるが、一方、本発明においては、COは発生せずアンモニア分解反応によつて生じる $\overset{\circ}{N}$ とシアン酸重合体からの $\overset{\circ}{N}$ とによる

純粋な窒化効果を得ているものであるから、低合金鋼に対しては有効ではないが、硬化元素を多く含んでいる高合金鋼に対しては極めて有効である。
(実施例)

次に、実施例によつて本発明の構成、効果を説明する。

実施例 1.

ジシアンジアミド(日本カーバイド(株)製)60gをよくほぐして一次粒子径0.2 μm 以下のものとした後、平均粒子径2.2 μm のアルミナ粉末(イジライトA-40・商品名・昭和電気(株)製)40gを加え、実験室用小型V型混合機に入れて10分間混合して、粉体窒化剤を得た。この粉体窒化剤の見掛け比重は0.32であつた(1g容量で320g)。

8mm径のSUS製蓋付きポット、高さ6mmで内径5mmのSUS製パイプ、SUS製金網(100メッシュ)及び試験片として13mm径で長さ15mmのSUS-304 2個と同寸法のSKD-11焼入品2個とを用意した。

まず、上記ポット内に上記パイプを入れ、その

中に上記粉体窒化剤60gを詰める。そして、当該窒化剤の中央部に上記試験片を各1個ずつ埋め込むと共に、パイプの上に、パイプ径に合わせて加工した上記金網を置き、その上にも上記試験片各1個ずつを乗せた後蓋をする。

一方、炉内寸法150×100×350mmの電気マuffle炉を570℃に予熱しておく。

570℃に昇温した後、上記セットしたポットを炉に入れ、3時間保持した後、取り出し放冷(空冷)する。2時間後、室温まで冷えたので各試験片を取り出した。

埋め込み法における窒化残渣の試験片への付着は、ほとんどなく、残渣のポット内壁への飛散も認められず均一な多孔媒集塊となつており、すぐにほぐれた。この窒化残渣の10g $\frac{W}{V}$ 水分散液を6時間振とう後、上澄液を、JIS-K-0102 38-1-2に従つて、分析したところ全シアン量0.38ppmであつた。

また、試験片の外観は、埋め込み法では、赤味

黒色半光沢で、非常に均一であつた。一方、ガス雰囲気法では、赤味黒色半光沢であるが、一部に色むらが見られた。

まず、各試験片の黒色皮膜を1000メッシュ・サンドペーパーにて研磨除去した後、上下側面^{3ヶ}所について(株)明石製作所製、マイクロ・ピッカース硬さ試験機を用いて付加荷重200gにて表面硬さを測定した。

(尚、表面に生じている酸化鉄層は、軟かい皮膜にて硬度が得られない。この層はサンドペーパーにて容易に除去出来、その下の化合物層(鹽化層)を現わすことができる。

目的とする鹽化効果を判定する方法の一つに表面硬さの測定法がある。その場合、最表面(黒色)層を除去しないで測定すると、色調の関係で硬さ測定打痕が見ずらく正しい測定値が得にくいことと、最表面層の軟かさの影響を受け、低い測定値しか得られず、本来の鹽化層の硬さを示さない。鹽化の効果を正しく判断するためには以上の理由

で最表面(酸化鉄)層を除去して鹽化層の硬さを測定する必要がある。)

表面硬さの測定結果は次表の通りで、ばらつきも少なく、充分な硬さが得られた。

第2表 (単位HV)

材 質	鹽化方法 測定箇所	堀め込み法			ガス雰囲気法		
		上面	下面	側面	上面	下面	側面
SUS-304		1,324	1,285	1,307	1,302	1,315	1,286
SKD-11 焼入品		1,020	1,085	1,018	1,102	1,078	1,058

また、上記試験片を切断し、樹脂で堀め込んだ後研磨し、顕微鏡観察用試験片を作り、顕微鏡観察及び深さ方向硬さ分布測定を行つた。

その結果、顕微鏡観察では、堀め込み法及びガス雰囲気法ともに差は、殆んど認められず、SUS-304では酸化層0.5 μ m、化合物層6~8 μ m、拡散層20~25 μ m、SKD-11 焼入品では酸化層0.5 μ m、化合物層4~6 μ m、拡散層55~60 μ mであつた。

深さ方向硬さ分布でも堀め込み法及びガス雰囲気法の間に差は認められなかつた。

比較例

比較のため、フォード法について実験を行つた。

まず、粒度6~12メッシュ(粒径約1.4~3.3 μ m)のパーミキライト(商品名:ベルミライトNo.3:日本軽石(株)製)1g(約280g)に、300mlの水にジシアンジアミド8:25g(15℃における飽和溶解量)を溶解した水溶液を加え、よく混合後、乾燥器中にて60℃2日間、乾燥し、鹽化剤を製造した。この鹽化剤の見掛け比重は0.28であつた。この鹽化剤60gを使用した他は実施例1とまったく同じ条件で鹽化处理を行い、表面硬さを測定した。

その結果は下表の通りで、殆んど硬くなつておらず、多少硬くなつているものも硬さ、むらが大きく、外観色も青~黒色、金属光沢を示し、パーミキライト付着による色むらを生じていた。

この鹽化残渣を実施例1と同じ手法によつて分析したところ、全シアン量0.15ppmであつた。

第3表

(単位HV)

材 質	鹽化方法 測定箇所	堀め込み法			ガス雰囲気法		
		上面	下面	側面	上面	下面	側面
SUS-304		425	389	502	352	652	453
SKD-11 焼入品		650	615	584	678	817	715

実施例1では1ポットでジシアンジアミド36gを使用したことになるのに比し、フォード法では1ポットで1.77gしか使用できなかったことになり、この量の差が反映された結果といえる。

実施例 2

メラミン(商品名同じ:三井東圧化学(株)製)40gをよく砕くして一次粒子径0.2 μ m以下のものとした後、平均粒子径3.5 μ mの酸性白土(日本活性白土(株)製)60gを加え、実験室用V型混合機に入れ、10分間混合して、粉体鹽化剤を得た。この粉体鹽化剤の見掛け比重は0.55であつた。

8 ϕ 径のSUS製蓋付きポット、厚み0.5mmのSUS製薄板を1.5mm間隔に径60mm丸形、井桁状に組ん

だ高さ 60mm の治具及び径 13mm で長さ 15mm の SUS-420 J-2 と同寸法の SKH-3 焼入品の各側面に径 0.5mm で長さ 6mm のドリル孔を開けた試験片 2 個を用意した。

まず、上記ポット内に上記粉体窒化剤 60g を詰め、そして用意した治具の下部を当該窒化剤中に埋め、治具の上に上記各試験片を立てて乗せた後、蓋をする。

一方、炉内寸法 150×100×350 mm の電気マuffle 炉を 530℃ に予熱しておく。

530℃ に昇温した後、上記セットしたポットを炉に入れ、3 時間保持した後、取出し放冷（空冷）する。2 時間後室温まで冷えたのでポットより試験片を取り出した。

ポット内の飛散は認められず、窒化残渣は淡黄色均一多孔質凝集塊となっており、もろく、すぐ、実施例 1 と同じ手法によって分析したところ、シアンは検出されなかった。この窒化残渣を、また、各試験片の外観は黒色半光沢均一であつた。（井桁に組んだ治具の効果で、発生ガスのポット内濃度の均一化が

表面と孔の底部とは組織にやや差があり、底部は表面より酸化しないかわりに化合物層が、やや薄くなり、その分、拡散層が厚くなる傾向が見られるが、複雑形状品にも適用出来ることが確認できた。

上記 SUS-420 J-2 の顕微鏡写真（X400）は第 2 図の通りであり、酸化層（黒色）、化合物層（白色： $(Fe, Cr)_3N$ あるいは $(Fe, Cr)_4N$ の混品）、拡散層（黒色：窒化影響層）及び母材層（灰色）の順に層が形成されている。

実施例 3.

ジシアンジアミド（日本カーバイド（株）製）70g をよくほぐして一次粒子径 0.2 μm 以下のものとした後、平均粒子径 17.7 μm の珪藻土（ダイカライト[®] 4200：商品名：グレート、レークス・カーボン・コーポレーション製）50g を加え、実験室用小型 V 型混合機に入れ、10 分間混合して粉体窒化剤を得た。この粉体窒化剤の見掛け比重は 0.35 であつた。

生じ、そのため色むらは防げた。）

まず、表面硬さを黒色皮膜を 1000 メッシュ・サンド・ペーパーで除去後、上、下、側面の 5ヶ所、荷重、200g にて測定した。

その結果は次表の通りで、ばらつきも少なく充分な硬さが得られた。

第 4 表 (単位 H_v)

材 質	測定箇所	上面	下面	側面
SUS-420 J-2		872	835	851
SKH-3 焼入品		1,105	1,122	1,098

各試験片を有孔部及び無孔部に分けて切断し、樹脂で埋め込んだ後、研磨し、顕微鏡組織観察用試験片を作り観察した。その結果は次表の通りである。

第 5 表 (単位 μm)

		酸化層	化合物層	拡散層
SUS-420 J-2	孔の入口	0.3	7	25
	孔の底	0	4	30
SKH-3 焼入品	孔の入口	0.3	8	60
	孔の底	0	5	65

12mm 径の SUS 製蓋付きポット、高さ 8mm で内径 10mm の SUS 製パイプ、SUS 製金網（100 メッシュ）及び試験品として協立理工（株）製小型粉砕器 SK-M-10 型用 SUS-304 製羽根を用意した。

まず、12mm 径のポット内にパイプを入れ、その中に 100g の上記窒化剤を詰め、パイプの上に、パイプ径に合わせて加工した金網を置き、その上に上記羽根を乗せた後蓋をする。

一方、有効寸法 220mm ϕ ×350mm のピット型昇降気炉 TP-3080 型（電気炉）を 550℃ に予熱しておく。550℃ に昇温した後、上記セットしたポットを炉に入れ 2 時間保持した後取り出し放冷（空冷）する。

2 時間後、室温まで冷えた後取り出した。ポット内での窒化剤の飛散は認められず、窒化残渣は、黄色均一多孔質凝集塊となっており、もろく、ほぐれた。

羽根の外観は淡黒色半光沢均一に上がった。この窒化残渣を実施例 1 と同じ手法によつて分析し

たところ、全シアン量 0.88 ppm であった。

上記羽根の表面を 1000メッシュ・サンド・ペーパーで研磨後硬さを測定した結果、荷重 200 g で Hv 1,379 の値を得た。

協立理工(株)製小型粉砕器 SK-M-10 型を用い、525メッシュ鉄粉(商品名: KIP-B-525、川崎製鉄(株)製)150 g を入れ、回転数 18,000 rpm にて 2 分間粉砕を行なった後、羽根を取りはずして、その重量変化を測定することを 50 回繰かえす摩耗試験を行なった。尚、鉄粉は羽根を取りはずす毎に取り換えた。

羽根としては、上記の窒化処理品と共に、比較品として未処理についても、同じ試験を行なった。その結果、上記窒化処理品の重量減は、未処理品と比較して約 $\frac{1}{4.5}$ であった。

尚、上記粉末窒化剤の保存安定性を調べるため、当該粉末窒化剤を 100 ml のビーカーに入れ、開放状態で室内で 1 ヶ月間放置した後、重量を測定したところ変化はなく、また、さらさらした粉末状態

効率がよい。第四に被処理物の形状が複雑な場合にはガス雰囲気法を、均一な色あがり及要求される場合には埋め込み法をという具合に、窒化処理の態様を使い分けることができる。第五に、特殊な設備を必要とせず、通常の電気炉を利用して簡便な操作によつて窒化処理が行える。

次に、本発明によれば、窒化残渣中に有毒なシアンを殆んど含まないので、一般産業廃棄物として埋め立て用に処分が可能であり、公害対策上の問題が解消する。

更に、本発明によれば、被処理物の最表面に潤滑性を示す四三酸化鉄の黒色皮膜が生じるので、必要に応じて当該皮膜の潤滑性を活用することができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の実施に当つて採られる窒化処理の態様を示す縦断面説明図であり、同図中の A は埋め込み法を、B～D はいずれもガス雰囲気法を示している。また、同図中の 1 は粉体窒化剤、

を保っており、分解性、吸湿性がともにないことが確認できた。

一方、比較のため、尿素 70 g に上記窒素土 30 g を加え、実験室用 V 型混合機に入れ、10 分間混合したものを 100 ml のビーカーに入れ、開放状態で室内で 1 ヶ月間放置した後、重量を測定したところ約 5 g 重量が増加しており、また、硬化現象が認められるとともにアンモニア臭が認められた。(発明の効果)

以上説明した通りの構成の本発明は、次の通りの諸効果を奏するものである。

先ず、本発明によれば、第一にダイス鋼、高速度工具鋼、ステンレス鋼等の高合金鋼を容易に窒化処理でき、特にオーステナイト系ステンレス鋼であつても特別の前処理を施すことなく充分な窒化処理を行なうことができる。第二に処理温度が 500～600℃と低いので寸法変化が殆んどなく、また処理後は放冷のみで焼きもどし効果が得られる。第三に窒化時間が 1～3 時間と短いので作業

2 は被処理物、3 は蓋付き容器、4 は針金、5 は保持具、6 は金網である。

第 2 図は、本発明の実施例 2 において窒化処理を施した SUS-420J-2 の表面下組織を示す顕微鏡写真(X400)である。

特許出願人

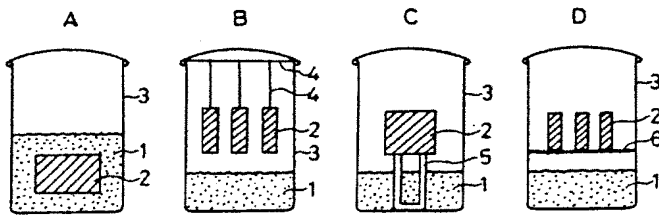
マークテック株式会社

手続補正書 (方式)

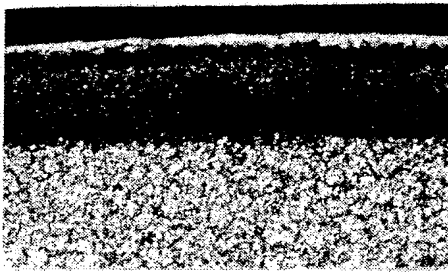
昭和63年10月14日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

第 1 図



第 2 図



1. 事件の表示

昭和63年特許願第172758号

2. 発明の名称

粉体窒化剤及び該窒化剤を使用する鋼材の
表面窒化処理方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都大田区山王2丁目3番10号

マークテック株式会社

代表者 澤 村 彪 吾

4. 補正命令の日付 (発送日)

昭和63年9月27日

5. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄



6. 補正の内容

明細書第38頁4行目の「SUS-420
J-2の表面下組織を示す」を「ステンレス
鋼 (SUS-420 J-2) の表面下の金属
組織を示す」と訂正します。

以 上